

# CATALYST FOR STYRENE POLYMERIZATION AND PRODUCTION OF STYRENE POLY THEREBY

**Patent number:** JP7033812  
**Publication date:** 1995-02-03  
**Inventor:** TAKEUCHI TAMANORI; others: 02  
**Applicant:** IDEMITSU KOSAN CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08F4/42; C08F4/642; C08F12/08  
- **european:**  
**Application number:** JP19930164529 19930702  
**Priority number(s):**

## Also published as:

-  EP0707013
-  WO950137
-  US5747614
-  EP0707013
-  EP0707013

## Abstract of JP7033812

**PURPOSE:** To efficiently obtain a styrene polymer having a high degree of syndiotactic configuration with a high active new catalyst.

**CONSTITUTION:** This catalyst for a styrene polymerization comprises a transition-metal compound having an in group, which has at least one substituent on the 5-membered ring, as a pi-ligand or a material consisting of (A) above transition-metal compound, (B) aluminoxane and/or an ionic compound having non-coordinating anion ar cation and optionally (C) a Lewis acid. Further, a styrene polymer is obtained by copolymerizing a styrenic mon or by polymerizing a styrenic monomer with e.g. an olefinic compound in the presence of the catalyst.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

JPA7-038812

which corresponds to  
USPS,737,015

(11) Publication number: 07038812 A

(43) Date of publication of application: 07.02.95

(51) Int. CI

H04N 5/335

H04N 5/91

(21) Application number: 05155683

(71) Applicant: NIKON CORP

(22) Date of filing: 25.06.93

(72) Inventor: JIYUEN MASAHIRO

(54) IMAGE PICKUP DEVICE EQUIPPED WITH IMAGE  
PICKUP ELEMENT FOR MULTICHANNEL  
OUTPUT

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

特開平7-33812

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	厅内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F 4/42	MEZ			
4/642	MFH			
12/08	MJT			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全14頁)

(21) 出願番号	特願平5-164529	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)7月2日	(72) 発明者	武内 瑞智 千葉県市原市姉崎2189-1
		(72) 発明者	庄崎 鑑 千葉県市原市今津朝山216
		(72) 発明者	鞘津 典夫 千葉県市原市有秋台西2-4-2
		(74) 代理人	弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】スチレン系重合体製造触媒及びそれを用いたスチレン系重合体の製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 新規な高活性触媒及び該触媒を用いて、高度なシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を効率よく製造する方法を提供すること。

【構成】 五員環側に少なくとも一つの置換基をもつイソデニル基をπ配位子として有する遷移金属化合物を含むスチレン系重合体製造触媒、および(A)上記遷移金属化合物、(B)アルミノキサン及び/又は非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び場合により用いられる(C)ルイス酸からなるスチレン系重合体製造触媒、並びに上記触媒の存在下、スチレン系单量体を重合させるか、又はスチレン系单量体とオレフィンなどを重合させて、スチレン系重合体を製造する方法である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 五員環側に少なくとも一つの置換基をもつインデニル基を $\pi$ 配位子として有する遷移金属化合物を含有してなるスチレン系重合体製造触媒。

【請求項2】 (A) 五員環側に少なくとも一つの置換基をもつインデニル基を $\pi$ 配位子として有する遷移金属化合物及び (B) アルミノキサン及び/又は非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物からなるスチレン系重合体製造触媒。

【請求項3】 (A) 五員環側に少なくとも一つの置換基をもつインデニル基を $\pi$ 配位子として有する遷移金属化合物、(B) アルミノキサン及び/又は非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び (C) ルイス酸からなるスチレン系重合体製造触媒。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の触媒の存在下、(イ) スチレン系单量体を重合させるか、又は

(イ) スチレン系单量体と (ロ) オレフィン、ジエン化合物及びアセチレン類の中から選ばれた少なくとも一種とを重合させることを特徴とするスチレン系重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規なスチレン系重合体製造触媒及びそれを用いたスチレン系重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、特定の置換インデニル基を配位子として有する遷移金属化合物を含有する高活性のスチレン系重合体製造触媒、及びこの触媒を用いて、芳香族ビニル連鎖部が高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を効率よく製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ラジカル重合法などにより製造されるスチレン系重合体は、その立体構造がアタクチック構造を有しており、種々の成形法、例えば射出成形、押出成形、中空成形、真空成形、注入成形などの方法によって、様々な形状のものに成形され、家庭電気器具、事務機器、家庭用品、包装容器、玩具、家具、合成紙、その他産業資材などとして幅広く用いられている。しかしながら、このようなアタクチック構造のスチレン系重合体は耐熱性や耐薬品性に劣るという欠点を有している。これに対し、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、従来のアタクチックスチレン系重合体よりも高い融点を有しており、耐熱性樹脂として各方面から期待されている。本発明者らは、先般、このようなシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体の開発に成功し、その製造方法を開示した(特開昭62-1048

18号公報、同62-187708号公報、同63-179906号公報、同63-241009号公報、特開

2

平1-294705号公報など)。ところで、これらの技術の中で、特開平1-294705号公報においては、未置換のインデニル基を $\pi$ 配位子として有する遷移金属化合物とアルミノキサンとを組み合わせた触媒を用いて、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を製造する方法が開示されている。しかしながら、この未置換のインデニル基を $\pi$ 配位子として有する遷移金属化合物を含む触媒は、その活性については必ずしも充分に満足しうるものではなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、芳香族ビニル連鎖部が高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を効率よく製造する新規な高活性触媒、及び該触媒を用いたスチレン系重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために銳意研究を重ねた結果、五員環側に少なくとも一つの置換基をもつインデニル基を $\pi$ 配位子として有する遷移金属化合物を含む触媒、特に該遷移金属化合物とアルミノキサン及び/又は特定のイオン性化合物とからなる触媒、あるいは該遷移金属化合物とアルミノキサン及び/又は特定のイオン性化合物とルイス酸とからなる触媒が高活性を有し、目的とする芳香族ビニル連鎖部が高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を効率よく製造できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、五員環側に少なくとも一つの置換基をもつインデニル基を $\pi$ 配位子として有する遷移金属化合物を含有してなるスチレン系重合体製造触媒、並びに

(A) 上記遷移金属化合物、(B) アルミノキサン及び/又は非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物及び場合により用いられる(C) ルイス酸からなるスチレン系重合体製造触媒を提供するものである。また、本発明は、上記のスチレン系重合体製造触媒の存在下、

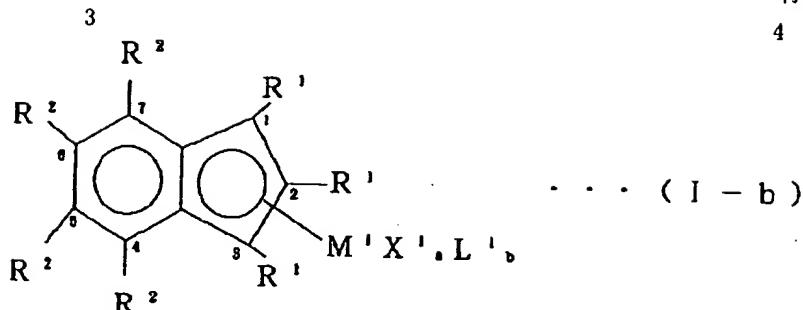
(イ) スチレン系单量体を重合させるか、又は(イ) スチレン系单量体と(ロ) オレフィン、ジエン化合物及びアセチレン類の中から選ばれた少なくとも一種とを重合させることを特徴とするスチレン系重合体の製造方法をも提供するものである。本発明のスチレン系重合体製造触媒は、五員環側に少なくとも一つの置換基をもつインデニル基を $\pi$ 配位子として有する遷移金属化合物を含有するものであって、該遷移金属化合物としては様々なものがあるが、例えば一般式(I-a)



具体的には、一般式(I-b)

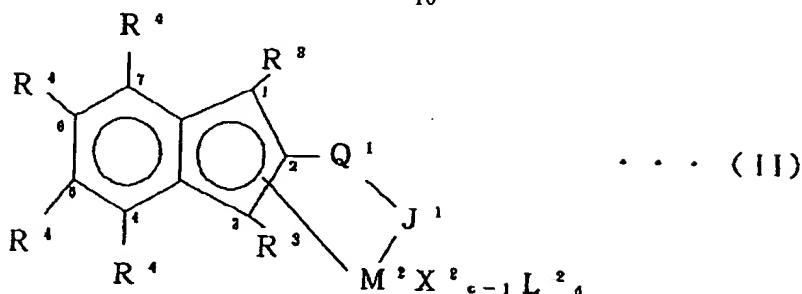
## 【0.005】

## 【化1】



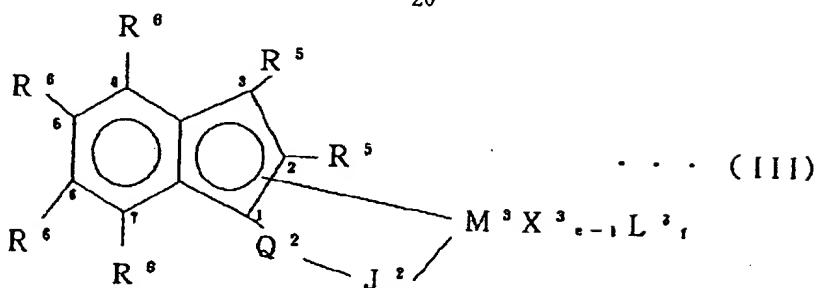
【0006】で表される化合物、一般式 (II)  
【0007】

10



【0008】で表される化合物、及び一般式 (III)  
【0009】

20



【0010】で表される化合物などが挙げられる。上記一般式 (I-a)において、Rはπ配位子で、五員環側に少なくとも一つの置換基をもつインデニル基を示す。  
一般式 (I-a) 及び (I-b)において、M<sup>1</sup> はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ランタノイド系金属、ニオブ、タンタルなどの遷移金属を示すが、特にチタンが好適である。またX<sup>1</sup> はσ配位子を示し、具体的には水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリーロキシ基、炭素数1～20のチオアルコキシ基、炭素数6～20のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基、アルキルシリル基、ハロゲン原子などが挙げられる。複数のX<sup>1</sup> はたがいに同一でも異なっていてもよく、またたがいに任意の基を介して結合していてもよい。L<sup>1</sup> はルイス塩基を示し、aはM<sup>1</sup> の価数、bは0、1又は2である。また、一般式 (I-b)において、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は、それぞれ水素原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリーロキシ基、炭素数1～20のチオアルコキシ基、炭素数6～20のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基、アル

キルシリル基、ハロゲン原子により置換されたインデニル基などを示すが、R<sup>1</sup> は少なくとも一つが水素以外の基である。複数のR<sup>1</sup> は同一であっても異なっていてもよく、複数のR<sup>1</sup> は同一であっても異なっていてもよい。

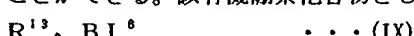
【0011】該Rの具体例としては、1-メチルインデニル基；2-メチルインデニル基；1-トリメチルシリルインデニル基；2-t-ブチルインデニル基；1, 2-ジメチルインデニル基；1, 3-ジメチルインデニル基；1, 2, 3-トリメチルインデニル基；1, 2, 3, 4, 7-ペンタメチルインデニル基；1, 4, 5, 6, 7-ペンタメチルインデニル基；1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデニル基；1, 3, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデニル基；1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニル基；1, 2, 3-トリメチル-4, 7-ジメトキシインデニル基；1, 2, 3-トリメチル-4, 7-ジフルオロインデニル基などが挙げられる。また、X<sup>1</sup> の具体例としては、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、メチル基、ベンジル基、フェニル基、トリメチルシリルメチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、チオメトキシ基、チオフェノキシ基、ジメチルアミノ基、ジイソ

いて、所望に応じて用いられる (C) 成分のルイス酸としては、例えば有機アルミニウム化合物、有機硼素化合物、マグネシウム化合物、亜鉛化合物、リチウム化合物



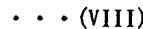
で表される化合物を用いることができる。上記一般式(VIII)において、 $R^{11}$  及び $R^{12}$ は、それぞれ炭素数1～8のアルキル基を示し、それらはたがいに同一でも異なっていてもよい。 $Z^1$ はハロゲン原子を示し、 $r$ ,  $s$ ,  $t$ 及び $u$ は $0 < r \leq 3$ 、 $0 < s \leq 3$ 、 $0 \leq t < 3$ 、 $0 \leq u < 3$ 、 $r + s + t + u = 3$ の関係を満たす数である。

【0022】上記一般式(VIII)で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、 $t = u = 0$ 、 $r = 3$ の化合物としてトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどを、 $t = u = 0$ 、 $1.5 \leq r < 3$ の化合物としてジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシド、ジエチルアルミニウムセスキエトキシド、ジブチルアルミニウムセスキブトキシド、さらには部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウムなどを、 $s = t = 0$ の化合物としてジエチルアルミニウムジクロリド、ジブチルアルミニウムジクロリドなど( $r = 2$ )、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリドなど( $r = 1.5$ )、エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジクロリドなど( $r = 1$ )を、 $s = u = 0$ の化合物としてジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなど( $r = 2$ )、エチルアルミニウムジハイドライド、ブチルアルミニウムジハイドライドなど( $r = 1$ )を挙げることができる。該有機硼素化合物としては、一般式(IX)



で表される化合物を用いることができる。上記一般式(I X)において、 $R^{13}$ は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数6～20の芳香族炭化水素基、置換芳香族炭化水素基、水素原子又はハロゲン原子を示し、たがいに同一であっても異なっていてもよい。該 $R^{13}$ の具体例としては、フェニル基、トルイル基、フルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。 $L^6$ はルイス塩基を示し、具体的にはジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物、ピリジンなどのアミン化合物などが挙げられる。 $v$ は0～3の整数である。また、マグネシウム化合物としては、例えばメチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムプロミド、フェニルマグネシウムプロミド、ベンジルマグネシウムプロミドなどのグリニア化合物、ジエトキシマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどの有機マグネシウム化合物、塩化マグネシウムなどの無機マグネシウム化合物などが挙げられる。さらに、亜鉛化合物やリチウム化合物としては、例えばジエチル亜

などを挙げることができる。該有機アルミニウム化合物としては、一般式(VIII)



鉛などの有機亜鉛化合物、メチルリチウムなどの有機リチウム化合物などを挙げることができる。本発明の触媒においては、上記(C)成分のルイス酸は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0023】本発明の触媒は、上記(A)及び(B)成分、あるいは(A)、(B)及び(C)成分からなるものであるが、このほかにさらに他の触媒成分を加えることも可能である。各触媒成分の配合割合は、各種条件により異なり、一義的には定められないが、通常、(B)成分がアルミニキサンの場合、(A)成分と(B)成分とのモル比は、好ましくは1:1～1:10000、より好ましくは1:1～1:1000の範囲で選ばれ、(B)成分がイオン性化合物の場合、(A)成分と(B)成分とのモル比は、好ましくは0.1:1～1:0.1の範囲で選ばれる。また、(C)成分を用いる場合は、(A)成分と(C)成分とのモル比は、好ましくは1:0.1～1:1000の範囲で選ばれる。また、(A)成分と(B)成分と所望により用いられる(C)成分との接触方法としては、例えば①(A)成分と(B)成分との接触混合物に、(C)成分を加えて触媒とし、重合すべきモノマーと接触させる方法、②(B)成分と(C)成分との接触混合物に(A)成分を加えて触媒とし、重合すべきモノマーと接触させる方法、③(A)成分と(C)成分との接触混合物に(B)成分を加えて触媒とし、重合すべきモノマーと接触させる方法、④重合すべきモノマー成分に(A)、(B)、(C)成分を別々に接触させる方法、⑤重合すべきモノマー成分と(C)成分との接触混合物に、上記の①～③で調製した触媒を接触させる方法などがある。上記(A)成分と(B)成分と所望により用いられる(C)成分との接触は、重合温度下で行えることはもちろん、-20～200℃の範囲で行うことも可能である。本発明の方法においては、上記触媒の存在下、(イ)スチレン系単量体を重合させるか、又は(イ)スチレン系単量体と(ロ)オレフィン、ジエン化合物及びアセチレン類の中から選ばれた少なくとも一種とを重合させてスチレン系重合体を製造する。

【0024】上記(イ)単量体成分のスチレン系単量体としては、例えばスチレンをはじめ、p-メチルスチレン；o-メチルスチレン；m-メチルスチレン；2,4-ジメチルスチレン；2,5-ジメチルスチレン；3,4-ジメチルスチレン；3,5-ジメチルスチレン；p-t-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、p-クロロスチレン；m-クロロスチレン；o-クロロスチレン；p-ブロモスチレン；m-ブロモスチレン；o-ブロモスチレン；p-フルオロスチレン；m-フルオロス

チレン；o-フルオロスチレン；o-メチル-p-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、さらには有機珪素スチレン、ビニル安息香酸エストル、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。これらのスチレン系単量体は一種用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてよい。一方、(ロ) 単量体成分におけるオレフィンとしては、例えばエチレン；プロピレン；ブテンー1；ペンテーンー1；ヘキセンー1；ヘプテンー1；オクテンー1；ノネンー1；デセンー1；4-フェニルブテンー1；6-フェニルヘキセンー1；3-メチルブテンー1；4-メチルペンテンー1；3-メチルペンテンー1；3-メチルヘキセンー1；4-メチルヘキセンー1；5-メチルヘキセンー1；3, 3-ジメチルペンテンー1；3, 4-ジメチルペンテンー1；4, 4-ジメチルペンテンー1；ビニルシクロヘキサン；ビニルシクロヘキセンなどのα-オレフィン、ヘキサフルオロプロパン；テトラフルオロエチレン；2-フルオロプロパン；フルオロエチレン；1, 1-ジフルオロエチレン；3-フルオロプロパン；トリフルオロエチレン；3, 4-ジクロロブテンー1などのハロゲン置換α-オレフィン、シクロブテン；シクロヘキセン；ノルボルネン；5-メチルノルボルネン；5-エチルノルボルネン；5-プロピルノルボルネン；5, 6-ジメチルノルボルネン；1-メチルノルボルネン；7-メチルノルボルネン；5, 5, 6-トリメチルノルボルネン；5-フェニルノルボルネン；5-ベンジルノルボルネン；5-ビニルノルボルネンなどの環状オレフィンなどが挙げられる。また、ジエン化合物としては、例えばブタジエン；イソブレン；1, 6-ヘキサジエンなどの鎖状ジエン化合物、ノルボルナジエン；5-エチリデンノルボルネン；5-ビニルノルボルネン；ジクロペントジエンなどの環状ジエン化合物などが挙げられる。アセチレン類としては、例えばアセチレン；メチルアセチレン；フェニルアセチレン；トリメチルシリラーセチレンなどが挙げられる。これらの

(ロ) 単量体成分は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてよい。

【0025】重合方法については特に制限はなく、塊状重合でもよく、また、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素溶媒中で行ってよい。重合温度は一般に0~200°C、好ましくは20~100°Cであり、また、気体状モノマーを使用する際の気体状モノマーの分圧は、一般には300気圧以下、好ましくは30気圧以下である。このようにして得られたスチレン系(共)重合体は、芳香族ビニル連鎖部を含む場合、該連鎖部は通常高度のシンジオタクチック構造を有している。ここでスチレン系(共)重合体における芳香族ビニル連鎖部が高度なシンジオタクチック構造とは、立体化学構造が高度なシンジオタクチック構造、すなわ

10

20

30

40

50

ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有することを意味し、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法 ( $^{13}\text{C-NMR}$  法) により定量される。 $^{13}\text{C-NMR}$  法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペントッドによって示すことができるが、本発明にいう「高度なシンジオタクチック構造を有するスチレン系(共)重合体」とは、通常ラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペントッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(置換スチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エストル)及びこれらの混合物、或いはこれらを主成分とする共重合体を意味する。なお、ここでポリ(置換スチレン)とは、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルスチレン)等のポリ(炭化水素基置換スチレン)、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などのポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などのポリ(アルコキシスチレン)などがある。

#### 【0026】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、合成例における反応は、特に記載のない場合、乾燥窒素下又は気流下で行った。

#### 合成例1

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタントリクロリド(化合物A)の合成

(1) 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインダン-1-オンの合成

三塩化アルミニウム58.7g(440ミリモル)を乾燥二硫化炭素(水素化カルシウム上より乾燥蒸留)300ミリリットルに懸濁して氷冷温度に置いた。チグロイルクロリド47.4g(400ミリモル)とテトラメチルベンゼン53.7g(400ミリモル)とを混合し、上記二硫化炭素溶液に滴下したのち、室温で攪拌を続けることにより、褐色から赤褐色の溶液が生成した。2時間攪拌後、さらに還流下に2時間反応を行うことにより、溶液はオレンジ色へ変化した。反応混合物を室温に戻したのち、500gの水と500ミリリットルの濃塩酸との混合物上へ注ぎ、1時間程度攪拌後、エーテル400ミリリットルで2回、200ミリリットルでさらに2回抽出、分離操作を行い、エーテル相を合わせて無水塩化カルシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別後、エーテルを留去し、得られた褐色の粘稠固体をヘキサンに溶かして再結晶した。室温飽和溶液を-20°Cで放置し、析出物をろ

取する操作を繰り返し、赤黄色固体として2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインダン-1-オン75.9gを得た。

【0027】(2) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデンの合成

2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインダン-1-オン37.3g(172ミリモル)を200ミリリットルの脱水エーテル(金属ナトリウム上より蒸留)に溶解し、メチルリチウム(1.4Mエーテル溶液)120ミリリットルを氷冷下に滴下した。1時間で溶液は赤褐色から赤黄色、明黄色へと変化した。室温に戻して1時間、加熱還流下に2時間反応させ、反応を完結させた。氷冷下、水20ミリリットル、次いで1Nの塩化アンモニウム水溶液150ミリリットルでクエンチし、有機相を分離した。さらに、エーテル100ミリリットルで2回抽出分離操作を行い、有機相を合わせて飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別し、エーテル溶液を窒素置換して、ヨウ素小片を加えて脱水反応を行い、次いで窒素下に一晩放置したのち、3時間加熱還流し、反応を完結させた。0.2Nのハイドロサルファイトナトリウム水溶液150ミリリットルで2回、飽和塩化ナトリウム水溶液150ミリリットルで2回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別し、エーテルを除去することにより、褐色の粗1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデンが得られた。これを再度ヘキサン300ミリリットルに溶解し、無水硫酸マグネシウムで乾燥することにより、黄色の溶液が得られた。乾燥剤をろ別し、ヘキサンを留去することにより、オレンジ色のオイルが得られたので、これを100gのシリカゲルカラムに吸着させヘキサンで流し出し、目的の1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデン24.3g(113ミリモル)を黄色固体として得た。収率65.7%

【0028】(3) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニル、トリメチルシランの合成

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデン24.3g(113ミリモル)を乾燥ヘキサン150ミリリットルに溶解し、この溶液にヘキサメチルfosホアミド(HMPA)1ミリリットルを加え、氷冷下、t-ブチルリチウム(1.7Mペンタン溶液)80ミリリットルを滴下した。2時間後、生成した1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルリチウムを沈降させ、デカンテーションで溶液を切り、ヘキサン100ミリリ

ットルで3回洗浄することにより、黄白色固体を得た。これを脱水テトラヒドロフラン(THF)150ミリリットルに溶解(赤色溶液)し、氷冷下、単蒸留したトリメチルクロロシラン(TMSCl)13.0g(120ミリモル、15.2ミリリットル)を加えて室温に戻し、終夜放置した。得られた黄色の溶液に水20ミリリットルを加えてクエンチし、減圧下でTHFを除いたのち、ヘキサン500ミリリットルで抽出分離を行い、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ別、揮発分を減圧留去することにより、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニル、トリメチルシランを黄白色固体して得た。収量19.5g(62.2ミリモル)、収率55%。<sup>1</sup>H-NMR: 2.60 ppm(3H, s), 2.40 ppm(3H, s), 2.33 ppm(3H, s), 2.31 ppm(3H, s), 2.28 ppm(3H, s), 1.99 ppm(3H, s), 1.64 ppm(3H, s), -0.09 ppm(9H, s)(トリメチルシラン標準、溶媒重クロロホルム)

【0029】(4) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタントリクロリドの合成

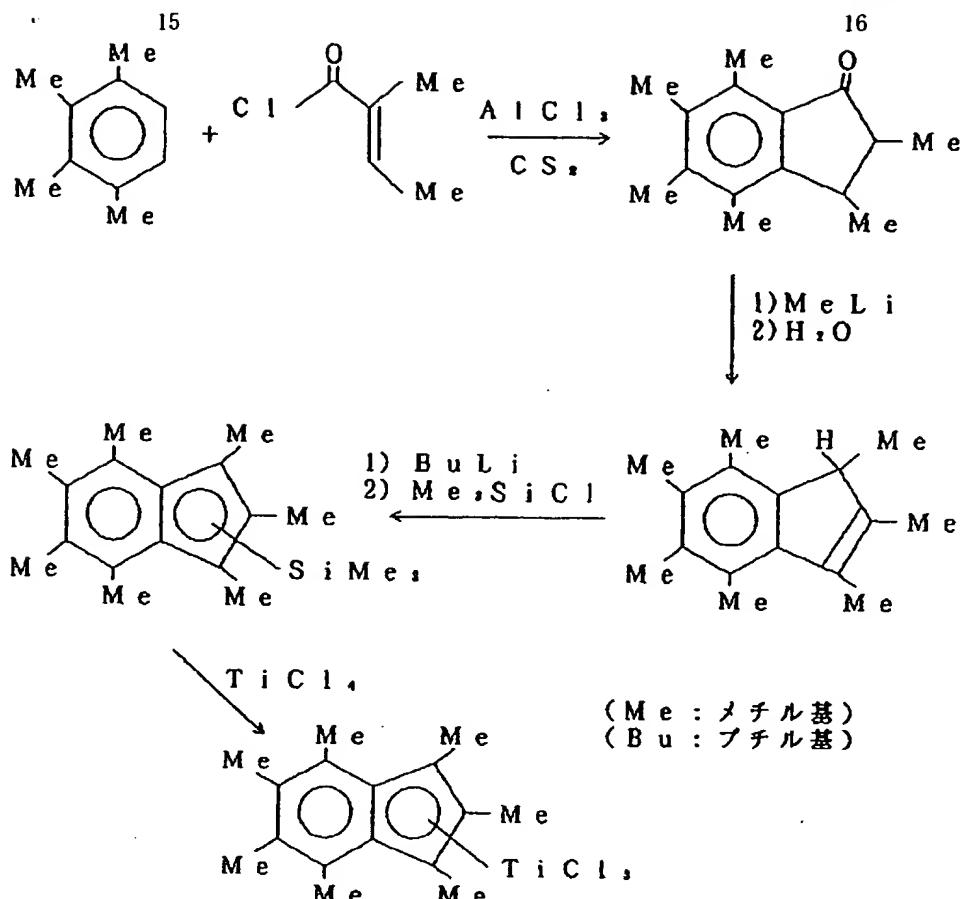
四塩化チタン15.2g(80ミリモル、8.8ミリリットル)を100ミリリットルの脱水トルエンに溶解し、室温下、150ミリリットルのトルエンに溶解した1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニル、トリメチルシラン19.52gを3時間かけて滴下した。次いで、1時間加熱還流したのち、80℃でトルエン可溶分を得た。トルエン100ミリリットルで2回抽出し、不溶部をフィルターを用いてろ別し、緑色のトルエン溶液を得た。40℃、減圧下で揮発分を留去して、暗緑色の固体を得たのち、トルエン20ミリリットル、次いでヘキサン200ミリリットルを加え、不溶部をろ取して目的物を得た。このものは、沸騰ヘキサンに微溶、トルエンに良溶である。収量9.43g(26ミリモル)、収率39%。

<sup>1</sup>H-NMR: 2.90 ppm(6H, s), 2.68 ppm(6H, s), 2.46 ppm(3H, s), 2.38 ppm(6H, s)(テトラメチルシラン標準、重クロロホルム)

<sup>10</sup>Ti-NMR: 19.55 ppm(四塩化チタン標準、重クロロホルム溶液) 化合物Aの上記合成工程のスキームを下記に示す。

【0030】

【化6】



## 【0031】合成例2

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタンジ(メチル)クロリド(化合物B)の合成

実施例1で合成した1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタントリクロリド1.48 g (4ミリモル)を窒素下、脱水トルエン20ミリリットルに溶解し、氷冷下、脱水メタノール0.64 g (20ミリモル、0.8ミリリットル)、次いで脱水トリエチルアミン2.03 g (20ミリモル、2.8ミリリットル)を添加し、30分後室温に戻して、一昼夜攪拌した。次いで、減圧下に室温で揮発分を除き、残渣に乾燥ヘキサン80ミリリットルに加えて抽出し、不溶分をグラスフィルターで除去した。黄色のろ液より、ヘキサンを減圧留去することによって、表題化合物が赤色の固体として得られた。収量1.30 g (4ミリモル、收率100%)。

<sup>1</sup>H-NMR: 2.45 ppm (6H, s), 2.46 ppm (6H, s), 2.20 ppm (6H, s), 2.04 ppm (3H, s), 0.614 ppm (6H, s) (テトラメチルシラン標準、重クロロホルム)

## 【0032】合成例3

1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデニルチタントリクロリド(化合物C)の合成

(1) 1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデンの合成

リチウムアルミニウムハイドライド(LAH)3.09 g (8.1ミリモル)を乾燥エーテル(金属ナトリウム上より蒸留)に懸濁した。実施例1で合成した2, 3, 4,

30

40

50

5, 6, 7-ヘキサメチルインダン-1-オーン38.7 g (180ミリモル)を200ミリリットルの乾燥エーテルに溶解し、上記LAH懸濁液に緩やかな還流が起こる程度の速度で滴下した。1.5時間で滴下を終了したのち、加熱還流下に2.5時間攪拌を続けた。氷冷下、水20ミリリットル、次いで1Nの塩化アンモニウム水溶液200ミリリットルでクエンチし、有機相を分離したのち、エーテル100ミリリットルで2回抽出分離操作を行い、有機相を合わせて、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別し、エーテル溶液を窒素置換して、ヨウ素小片を加えて脱水反応を行ったのち、窒素下に一晩放置後、3時間加熱還流し、反応を完結させた。次いで0.2Nのハイドロサルファイトナトリウム水溶液150ミリリットルで2回、飽和塩化ナトリウム水溶液150ミリリットルで2回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別し、エーテルを除去して、黄色の粗1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデンを得たのち、これを再度ヘキサン300ミリリットルに溶解し、無水硫酸マグネシウムで乾燥することにより、黄色の溶液が得られた。乾燥剤をろ別し、ヘキサンを留去して黄色の固体を得たのち、これを20gシリカゲルにヘキサン溶液から吸着させヘキサンスラリー状で、80gのシリカゲルカラムに展開し、ヘキサンで流し出し、目的の1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデン28.8 g (14.4ミリモル)を黄白色固体として得た。收率80.4%。

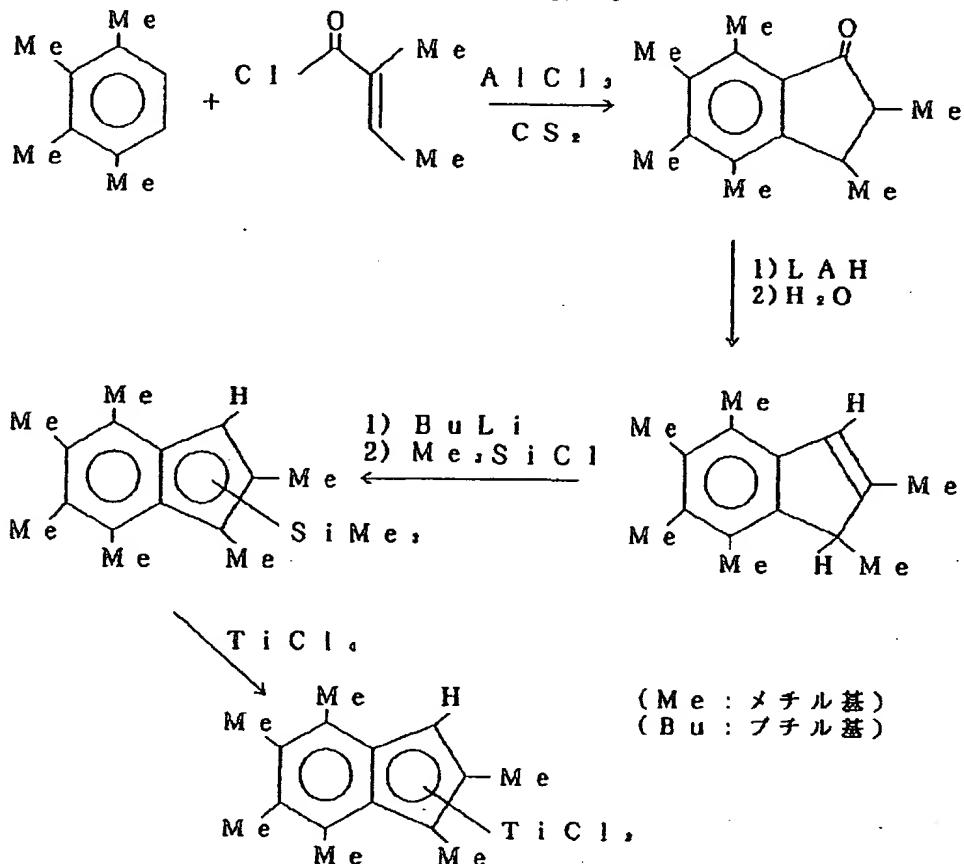
【0033】(2) 1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチ

## チルインデニル、トリメチルシランの合成

1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデン 14.4 g (72ミリモル) を乾燥ヘキサン 150ミリリットルに溶解し、この溶液にヘキサメチルfosホアミド (HMPA) 0.5ミリリットルを加え、氷冷下、t-ブチルリチウム (1.7Mペンタン溶液) 4.7ミリリットルを滴下した。2時間後、生成した 1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデニルリチウムを沈降させ、デカンテーションで溶液を切り、ヘキサン 100ミリリットルで3回洗浄することにより、黄白色固体を得た。これを脱水テトラヒドロフラン (THF) 100ミリリットルに溶解 (赤色溶液) し、氷冷下、単蒸留したトチメチルシリルクロリド (TMSCl) 8.7 g (80ミリモル、10.2ミリリットル) を加えて室温に戻し、終夜放置した。得られた黄色の溶液に水 20ミリリットルを加えてクエンチし、減圧下で THF を除いたのち、ヘキサン 500ミリリットルで抽出分離を行い、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ別、揮発分を減圧留去することにより、1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデニル、トリメチルシランを黄色固体として得た。収量 18.0 g (60.4ミリモル)、収率 84%。

<sup>1</sup>H-NMR : 3.43 ppm (1H, s), 2.40 ppm (3H, s), 2.32 ppm~2.29 ppm (12H), 2.12 ppm (3H, s), -0.03 ppm (9H, s) (テトラメチルシラン標準、重クロロホルム)

【0034】(3) 1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデン + 2-メチル-2-ブチノン  $\xrightarrow[\text{C S}_2]{\text{AlCl}_3}$  1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデニル



【0036】合成例4

50 1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデニルチタ

## チルインデニルチタントリクロリドの合成

四塩化チタン 15.2 g (80ミリモル、8.8ミリリットル) を 100ミリリットルの脱水トルエンに溶解し、室温下、150ミリリットルのトルエンに溶解した 1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデニル、トリメチルシラン 18.0 g を 3時間かけて滴下した。次いで、1時間加熱還流したのち、80°Cでトルエン可溶分を得た。トルエン 100ミリリットルで2回抽出し、不溶部をフィルターを用いてろ別し、緑色のトルエン溶液を得た。40°C、減圧下で揮発分を留去して暗緑色の固体を得たのち、トルエン 20ミリリットル、次いでヘキサン 200ミリリットルを加え、不溶部をろ取して目的物を得た。沸騰ヘキサンのソックスレー抽出により 88% の回収率で抽出溶液から表題錯体を回収した。このものは、トルエンに良溶の緑色ミクロクリスタル状固体であった。収量 21.07 g (60ミリモル)、収率 75%  
<sup>1</sup>H-NMR : 6.89 ppm (1H, s), 2.86 ppm (3H, s), 2.68 ppm (3H, s), 2.53 ppm (3H, s), 2.47 ppm (3H, s), 2.37 ppm (3H, s), 2.35 ppm (3H, s) (テトラメチルシラン標準、重クロロホルム)

<sup>19</sup>Ti-NMR : -75.54 ppm (四塩化チタン標準、重クロロホルム)

化合物Cの上記合成工程のスキームを下記に示す。

【0035】

【化7】

## ントリメチル(化合物D)の合成

実施例3で合成した1, 2, 4, 5, 6, 7-ヘキサメチルインデニルチタントリクロリド0.88 g (2.5ミリモル)を窒素下、脱水THF 50ミリリットルに溶解し、-78℃下、メチルマグネシウムプロミド9.0ミリリットル(1.0M THF溶液)を加え、15分後、徐々に室温に戻したところ、溶液は次第に黄褐色となった。15分後、揮発分を減圧留去し、乾固したのち、全量250ミリリットルの乾燥ヘキサンで抽出、不溶部のろ別を行い、得られた溶液から揮発分を留去することにより、褐色オイルが得られた。収量0.62 g (2.1ミリモル)、収率85%。このものは、一晩冷凍庫に静置することにより褐色固体となった。

<sup>1</sup>H-NMR : 6.23 ppm (1H, s), 2.52 ppm (3H, s), 2.47 ppm (3H, s), 2.26 ppm (3H, s), 2.21 ppm (3H, s), 2.20 ppm (3H, s), 2.14 ppm (3H, s), 0.65 ppm (9H, s) (テトラメチルシラン標準、重クロロホルム)

## 【0037】合成例5

## 1, 2, 3-トリメチルインデニルチタントリクロリド(化合物E)の合成

(1) 2, 3-ジメチルインダン-1-オンの合成  
三塩化アルミニウム30.7(250ミリモル)を乾燥二硫化炭素(水素化カルシウム上より乾燥蒸留)150ミリリットルに懸濁して氷冷温度に置いた。チグロイルクロリド25.1 g (212ミリモル)とベンゼン16.6 g (212ミリモル)とを混合し、上記二硫化炭素溶液を滴下したのち、室温で攪拌を続けることにより、徐々に黄色の溶液が生成した。室温で一晩放置すると褐色相と無色相が二相分離した溶液が得られた。次いで、還流下に5時間反応を行ったのち、反応混合物を室温に戻してから、250 g の水と250ミリリットルの濃塩酸との混合物上へ注ぎ、1時間程度攪拌後、エーテル200ミリリットルで4回抽出、分離操作を行い、エーテル相を合わせて無水塩化カルシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別後、エーテルを留去することにより、褐色の粘稠オイルが得られた。このものはヘキサンに良溶のため、再度ヘキサン溶液として、飽和炭酸ナトリウム水溶液150ミリリットルで2回、飽和塩化ナトリウム水溶液150ミリリットルで2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ヘキサンを留去することにより、2, 3-ジメチルインダン-1-オン19.9 g が得られた。

## 【0038】(2) 1, 2, 3-トリメチルインデンの合成

2, 3-ジメチルインダン-1-オン19.2 g (124ミリモル)を100ミリリットルの脱水エーテル(金属ナトリウム上より蒸留)に溶解したメチルリチウム(1.4Mエーテル溶液)100ミリリットルを氷冷下に滴下した。1時間で、溶液は紫色となった。室温に戻して1

時間、加熱還流下に2時間反応させ、反応を完結させた。氷冷下、水20ミリリットル、次いで1Nの塩化アンモニウム水溶液100ミリリットルでクエンチし、有機相を分離した。さらに、エーテル100ミリリットルで2回抽出分離操作を行い、有機相を合わせて飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別し、エーテル溶液を窒素置换して、ヨウ素小片を加えて脱水反応を行い、次いで窒素下に一晩放置したのち、3時間加熱還流し、反応を完結させた。0.2 Nのハイドロサルファイトナトリウム水溶液150ミリリットルで2回、飽和塩化ナトリウム水溶液150ミリリットルで2回洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤をろ別し、エーテルを除去することにより、褐色の粗1, 2, 3-トリメチルインデンが得られた。これを再度ヘキサン200ミリリットルに溶解し、無水硫酸マグネシウムで乾燥することにより、褐色溶液が得られた。乾燥剤をろ別し、ヘキサンを留去することにより、褐色のオイルが得られたので、これを20 g のシリカゲルに、ヘキサン溶液から吸着させ、80 g のシリカゲルカラムよりヘキサンで流し出し、目的の1, 2, 3-トリメチルインデンをオレンジ色オイルとして得た。収量4.09 g、収率20.8%。

## 【0039】(3) 1, 2, 3-トリメチルインデニル、トリメチルシランの合成

1, 2, 3-トリメチルインデン4.09 g (26ミリモル)を乾燥THF 100ミリリットルに溶解し、氷冷下、t-ブチルリチウム(1.7Mペンタン溶液)19ミリリットルを滴下した。2時間室温で反応させたのち、氷冷下、単蒸留したトリメチルクロロシラン(TMSC)1) 3.25 g (30ミリモル、3.8ミリリットル)を加えて室温にもどし、終夜放置した。得られた黄色の溶液に水20ミリリットルを加えてクエンチし、減圧下にTHFを除いたのち、ヘキサン300ミリリットルで抽出分離を行い、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、乾燥剤をろ別、揮発分を減圧留去することにより、1, 2, 3-トリメチルインデニル、トリメチルシランを黄色オイルとして得た。収量4.27 g (18.5ミリモル)、収率72%。

<sup>1</sup>H-NMR : 7.25~7.04 ppm (4H, m), 2.03 ppm (3H, s), 1.93 ppm (3H, s), 1.38 ppm (3H, s), -0.20 ppm (9H, s) (テトラメチルシラン標準、重クロロホルム)

## 【0040】(4) 1, 2, 3-トリメチルインデニルトリクロリドの合成

四塩化チタン4.7 g (25ミリモル、2.7ミリリットル)を80ミリリットルの脱水トルエンに溶解し、室温下、40ミリリットルのトルエンに溶解した1, 2, 3-トリメチルインデニル、トリメチルシラン4.27 g を3時間かけて滴下した。次いで1時間加熱還流したのち、80℃でトルエン可溶分を得た。トルエン100ミ

21

リリットルで2回抽出し、不溶部をフィルターを用いてろ別し、緑色のトルエン溶液を得た。40°C、減圧下で揮発分を留去して暗緑色の固体を得たのち、トルエン20ミリリットル、次いでヘキサン200ミリリットルを加え、不溶部をろ取して目的物を得た。さらに、沸騰ヘキサンにより微量の分解物を除去した。収量4.7g(14.5ミリモル)、収率58%。

<sup>1</sup>H-NMR: 7.49~7.75 ppm (4H, d q),

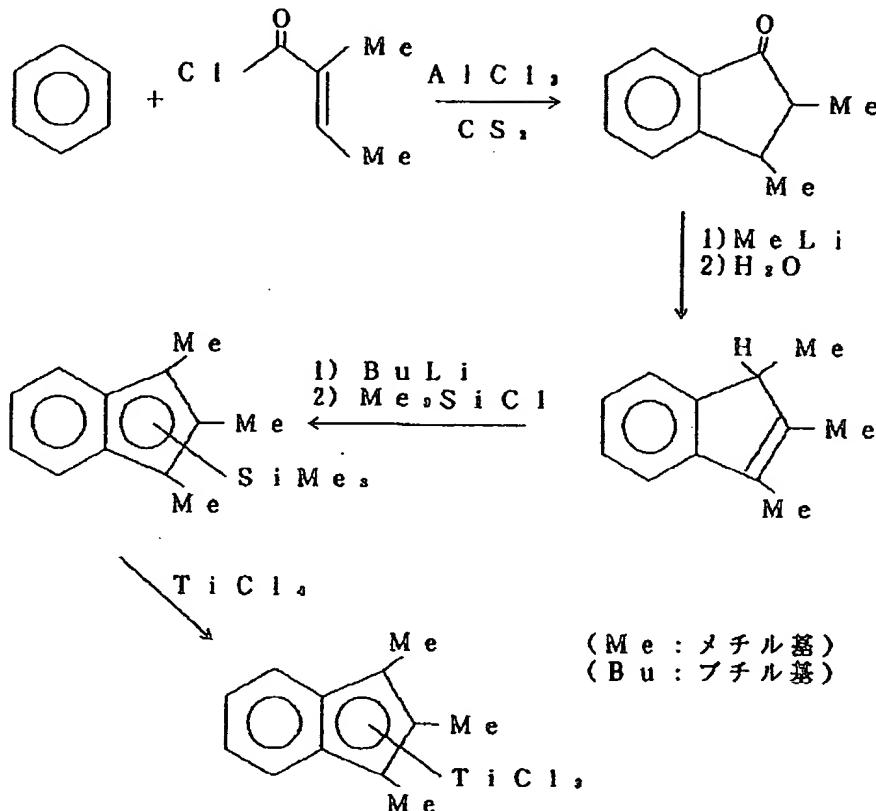
22

2.72 ppm (6H, s), 2.53 ppm (3H, s)  
(テトラメチルシラン標準、重クロロホルム) 7.27~6.89 ppm (4H, d q), 2.23 ppm (6H, s), 1.96 ppm (3H, s) (テトラメチルシラン標準、重ベンゼン)

化合物Eの上記合成工程のスキームを下記に示す。

【0041】

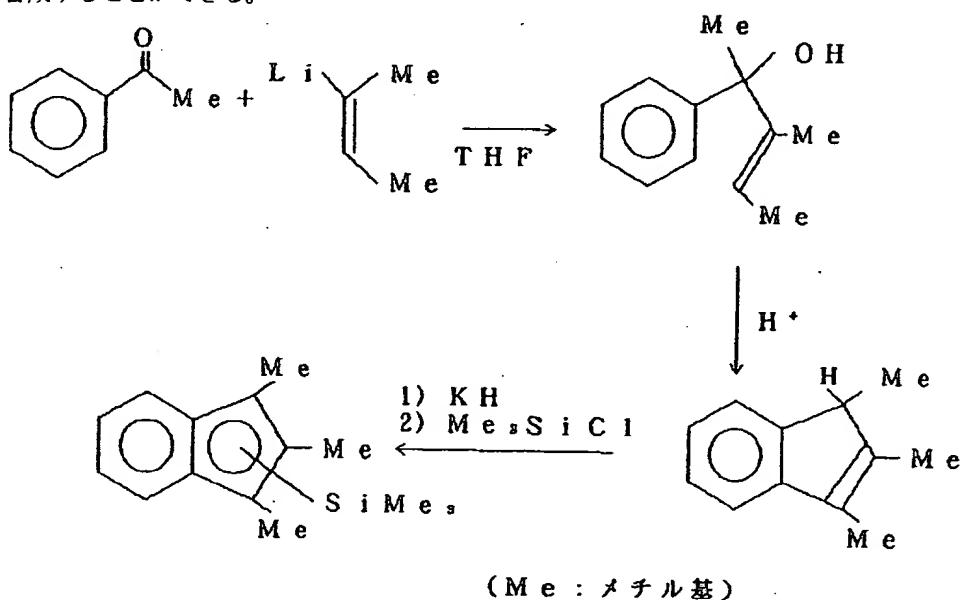
【化8】



【0042】また、上記(3)の1, 2, 3-トリメチルインデニル、トリメチルシランは、下記のスキームに示す方法でも合成することができる。

【0043】

【化9】



## 【0044】合成例6

1, 2, 3-トリメチルインデニルチタントリメチル(化合物F)の合成

実施例5で合成した1, 2, 3-トリメチルインデニルチタントリクロリド0.81g (2.5ミリモル)を窒素下、脱水THF 50ミリリットルに溶解し、氷冷化、メチルマグネシウムブロミド9.0ミリリットル (1.0MTHF溶液)を加え、15分後、徐々に室温に戻したところ、溶液は次第に黄褐色となった。30分後、揮発分を減圧留去し、乾固したのち、全量250ミリリットルの乾燥ヘキサンで抽出、不溶部のろ別を行い、得られた溶液から揮発分を留去することにより、赤黄色オイルが得られた。収量0.59g (2.3ミリモル)、収率90%。

この化合物は、一晩冷凍庫に静置することにより黄色固体となった。

## 【0045】実施例1

乾燥させ、窒素置換した30ミリリットルガラスアンプルに、スチレン10ミリリットル、2モル/リットルのトライソブチルアルミニウムのトルエン溶液62.5マイクロリットル、1モル/リットルのアルミニオキサンのトルエン溶液125マイクロリットルを加え、テフロンキャップで封管した。このアンプルを70℃のオイルバスに浸して15分間静置し、合成例1で合成した化合物Aの10ミリモル/リットルトルエン溶液125マイクロリットルを加えて、70℃で4時間重合を行った。反応後、内容物をメタノールで洗浄後、乾燥してポリマー0.75gを得た。得られたポリマーを沸騰メチルエチルケトンで5時間ソックスレー抽出することにより、シンジオタクチックポリスチレン0.38gを不溶部より得た。得られたシンジオタクチックポリスチレンの135℃トリクロロベンゼン中の極限粘度 $[\eta]$ は0.53dl/gであり、活性は13,000g/gTiであった。

## 【0046】実施例2

化合物Aの代わりに合成例3で合成した化合物Cを用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行い、ポリマー2.30gを得た。得られたポリマーは沸騰メチルエチルケトンで5時間ソックスレー抽出することにより、シンジオタクチックポリスチレン1.33gを不溶部より得た。得られたシンジオタクチックポリスチレンの135℃トリクロロベンゼン中の極限粘度 $[\eta]$ は0.37dl/gであり、活性は39,000g/gTiであった。

## 【0047】実施例3

予め、0.05モル/リットルのトライソブチルアルミニウム溶液10ミリリットルと合成例2で合成した化合物Bの10ミリモル/リットル溶液5ミリリットル、10ミリモル/リットルのN,N-ジメチルアミニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのスラリー溶液5ミリリットル及びトルエン5ミリリットルを窒素下で混合して触媒溶液を調製した。ここで、溶媒はトルエンを使用した。次いで、乾燥させ、窒素置換した30

ミリリットルのガラスアンプルに、スチレン10ミリリットル及びトライソブチルアルミニウム5マイクロモルを入れテフロンキャップで封管後、60℃に昇温し、上記の混合触媒溶液1.25ミリリットルを加えて、60℃で4時間重合を行った。反応後、内容物をメタノールで洗浄したのち、乾燥してポリマー0.60gを得た。得られたポリマーを沸騰メチルエチルケトンで5時間ソックスレー抽出することにより、シンジオタクチックポリスチレン0.37gを不溶部より得た。得られたシンジオタクチックポリスチレンの135℃トリクロロベンゼン中の極限粘度 $[\eta]$ は0.62dl/gであり、活性は5,000g/gTiであった。

## 【0048】実施例4

化合物Bの代わりに合成例4で合成した化合物Dを用いた以外は、実施例3と同様にして重合を行い、ポリマー4.75gを得た。得られたポリマーを沸騰メチルエチルケトンで5時間ソックスレー抽出することにより、シンジオタクチックポリスチレン3.94gを得た。得られたシンジオタクチックポリスチレンの135℃トリクロロベンゼン中の極限粘度 $[\eta]$ は0.45dl/gであり、活性は40,000g/gTiであった。

## 【0049】実施例5

重合温度80℃にした以外は、実施例3と同様にして重合を行い、ポリマー0.95gを得た。得られたポリマーを沸騰メチルエチルケトンで5時間ソックスレー抽出することにより、シンジオタクチックポリスチレン0.43gを不溶部より得た。得られたシンジオタクチックポリスチレンの135℃トリクロロベンゼン中の極限粘度 $[\eta]$ は0.48dl/gであり、活性は8,000g/gTiであった。

## 【0050】実施例6

重合温度を70℃とし、かつ混合触媒溶液375マイクロリットルを用いた以外は、実施例4と同様にして重合を行い、ポリマー1.16gを得た。得られたポリマーを沸騰メチルエチルケトンで5時間ソックスレー抽出することにより、シンジオタクチックポリスチレン0.78gを不溶部より得た。得られたシンジオタクチックポリスチレンの135℃トリクロロベンゼン中の極限粘度 $[\eta]$ は0.40dl/gであり、活性は32,500g/gTiであった。

## 【0051】実施例7

予め、0.1モル/リットルのトライソブチルアルミニウム溶液10ミリリットルと合成例6で合成した化合物Fの10ミリモル/リットル溶液5ミリリットル、10ミリモル/リットルのN,N-ジメチルアミニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのスラリー溶液5ミリリットル及びトルエン5ミリリットルを窒素下で混合して触媒溶液を調製した。ここで、溶媒はトルエンを使用した。次いで、乾燥させ、窒素置換した30ミリリットルのガラスアンプルに、スチレン10ミリ

ットルを入れテフロンキャップで封管後、70℃に昇温し、上記の混合触媒溶液250マイクロリットルを加えて、70℃で4時間重合を行った。反応後、内容物をメタノールで洗浄後、乾燥してポリマー3.37gを得た。得られたポリマーを沸騰メチルエチルケトンで5時間ソックスレー抽出することにより、シンジオタクチックポリスチレン3.30gを不溶部より得た。得られたシンジオタクチックポリスチレンの重量平均分子量は1,100,000、分子量分布は2.1であり、活性は139,000

g/g Ti であった。

【0052】

【発明の効果】本発明のスチレン系重合体製造触媒は、五員環側に少なくとも一つの置換基をもつインデニル基をπ配位子として有する遷移金属化合物を含むものであって、高活性を有し、該触媒を用いることにより、芳香族ビニル連鎖部が高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を効率よく製造することができる。